

広い過冷却液体領域をもつFe基ガラス合金の生成と性質

著者	朴 来垠
号	2175
発行年	1997
URL	http://hdl.handle.net/10097/7448

氏 名	Park Rae Eun 朴 來 垠
授 与 学 位	博士（工学）
学位 授 与 年 月 日	平成 10年 3月 25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科、専攻の名称	東北大学大学院工学研究科（博士過程）材料加工学専攻
学 位 論 文 題 目	広い過冷却液体領域をもつFe基ガラス合金の生成と性質
指 導 教 官	東北大学教授 井上 明久
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 井上 明久 東北大学教授 鈴木 謙爾 東北大学教授 藤森 啓安

論文内容要旨

第1章 序論

液体急冷法により作製されるアモルファス合金は通常の結晶合金より物理的および化学的な性質が優れている材料であることにもかかわらず、アモルファス形成能に起因する試料形状に制限され、その応用性に少なからず制約されてきた。従って、形成能が高いアモルファス合金の開発に欠かせられない本質的問題として高い形成能をもった合金系の探索は何よりも重要なことである。

その見地から、アモルファス合金において結晶化開始温度 T_x 以下でガラス遷移温度 T_g を示す場合、その T_x と T_g の差である過冷却液体域 ΔT_x が大きいほど過冷却液体は熱的に安定になり、ガラス形成能が高くなることに着目し、Inoueらは地道な努力を続けた結果、 ΔT_x を示す数多くのガラス合金系を見い出した。見い出されたガラス合金の一連の特徴から、①3成分以上の多元系合金であること、②基本構成元素が互いに約12%以上の大きな原子半径比をもつこと、③基本の3成分が互いに負の大きな混合熱を有していること、の大きなガラス形成能を得るための3つの経験則が導き出された。

一方、従来のFe基アモルファス合金では、結晶材料では得られない優れた軟磁気特性を有することが知られていたが、今日まで T_g を示すFe基アモルファス合金についての報告はきわめて少なく、新たに大きい形成能および磁性をもつFe基ガラス合金の作製は工業的観点からも重要であると考えられる。

この観点から本研究の合金組成の選択は、Fe系アモルファス合金の諸性質に及ぼす半金属元素の効果を念頭にし、その中で形成能、熱的安定性および飽和磁化を考慮し、半金属量を20at.%になるように組合せた。さらに上記した3つの経験則に基づいて合金組成を4元組成以上の多成分系にして、原子半径比および ΔH_{mix} を考慮しながら合金系を決定した。

今日までFe-半金属系において、Feと半金属の3元合金の組合せでは認められなかった ΔT_x が4元合金の組合せでは現われるかを否かを調べるために、Fe-P-B-C、Fe-P-B-SiおよびFe-P-B-Geの4元合金系を基本組成として ΔT_x が現われる組成範囲を探索することを第1の目的とした。

さらにより大きいガラス形成能および熱安定性を示すガラス合金系の探索のためにFe-半金属系に添加元素として原子半径比および負の ΔH_{mix} 、他に多成分化による飽和磁化の減少を極力抑えられる元素を念頭におき、軽量金属のAlとGaを選択して、その添加元素の効果を調べることを第2の目的とした。第3の目的としては、過冷却液体からの結晶化挙動を調べ、ガラス合金における広い ΔT_x で示される熱的安定性を解析した。

次に、最大値の ΔT_x を示すガラス合金においてバルク状試料を作製し、その熱的安定性を調べることを第4の目的とした。

最後に、 ΔT_x を示すガラス合金の磁気測定を行い、Fe-半金属およびFe-金属-半金属系ガラス合金の基礎的磁氣的性質をまとめることを第5の目的とした。

第2章 実験方法

本章では、単ロール液体急冷法や金型鑄造法による試料作製方法について述べ、相の同定や磁氣的性質の測定方法について述べた。

第3章 過冷却液体領域をもつFe基ガラス合金の生成

本章では、Fe-半金属系およびFe-金属-半金属系においてガラス形成能および熱的安定性の目安である過冷却液体領域($\Delta T_x = T_x - T_g$)が現われる組成範囲を系統的に調べた。その結果、Fe₈₀(P, B, C)₂₀、Fe₈₀(P, B, Si)₂₀およびFe₈₀(P, B, Ge)₂₀系4元合金において半金属量を20at.%以内で変化させた場合、 ΔT_x は広い組成範囲で現われ、Fe₈₀P₁₀B₄C₆、Fe₈₀P₁₂B₄Si₄、Fe₈₀P₁₀B₆Ge₄の組成でそれぞれ34K、36K、34Kの最大値を示した。最大の ΔT_x を示したガラス合金の結晶化挙動を調査すると、P量の増加により1段階の結晶化過程になることから半金属の中でPが結晶化挙動に及ぼす影響が一番大きいことが明らかになった。

最大の ΔT_x を示した4元系のガラス合金にAlを添加して熱的安定性に及ぼす影響を調べた結果、Fe₇₅Al₅P₁₀B₄C₆、Fe₇₆Al₄P₁₂B₄Si₄、Fe₇₅Al₅P₁₀B₆Ge₄組成でそれぞれ44K、46K、43Kの最大の ΔT_x を示した。

また、最大の ΔT_x を示した5元系のガラス合金に、さらにAlとGaを添加して熱安定性に及ぼす影響を調べた結果、Fe₇₃Al₅Ga₂P₁₀B₄C₆、Fe₇₄Al₄Ga₂P₁₂B₄Si₄、Fe₇₃Al₅Ga₂P₁₀B₆Ge₄の組成でそれぞれ51K、49K、49Kの最大の ΔT_x を示した。AlとGaの添加により ΔT_x が広がる理由を考察すると、AlおよびGaはFeおよびP, B, C, Si, Geに対して大きな原子半径差をもち、さらに ΔH_{mix}

も負の値を有していることが挙げられる。

第4章 Fe基ガラス合金の結晶化挙動

本章では、ガラス相の結晶化挙動をKissingerプロットおよび等温保持によるJohnson-Mehl-Avramiプロットを用いて速度論的解析を行った。その結果、Fe-P-B-(C, Si, Ge)、Fe-Al-P-B-(C, Si, Ge)およびFe-Al-Ga-P-B-(C, Si, Ge)ガラス合金をTx 以上で熱処理して、結晶化相の同定を行った結果、いずれのガラス合金も、 α -Feおよび Fe₃B、Fe₃P、Fe₂Bなどの化合物が同時に析出する結晶化挙動を示すことが明らかになった。

また、 ΔT_x が約50Kに及ぶFe₇₃Al₅Ga₂P₁₀B₄C₆および Fe₇₄Al₄Ga₂P₁₂B₄Si₄ガラス合金において、Kissinger法によって結晶化の見掛けの活性化エネルギー(E_a)をT_gおよび発熱ピーク温度(T_p)で求めた結果、

$$\text{Fe}_{73}\text{Al}_5\text{Ga}_2\text{P}_{10}\text{B}_4\text{C}_6 \text{ (} E_g = 380, E_p = 334 \text{ kJ/mol)}$$

$$\text{Fe}_{74}\text{Al}_4\text{Ga}_2\text{P}_{12}\text{B}_4\text{Si}_4 \text{ (} E_g = 360, E_p = 338 \text{ kJ/mol)}$$

であり、それぞれの組成におけるE_gとE_p間の差が著しく小さいことが特徴と言える。

1段階の結晶化過程を示したFe₇₃Al₅Ga₂P₁₀B₄C₆およびFe₇₄Al₄Ga₂P₁₂B₄Si₄ガラス合金において、等温保持による結晶化の速度論的解析を行った結果、両方のガラス合金でJohnson-Mehl-Avrami式のn値が3から4の間の値を示すことがわかった。このことより、これらのガラス合金の結晶化過程は一定の核生成速度を持ち、界面律速であることが明らかになった。

第5章 Fe基バルクガラス合金の作製と熱的安定性

本章では、最大の ΔT_x を示したFe₇₃Al₅Ga₂P₁₀B₄C₆合金において、単ロール法により作製される液体急冷リボン試料の臨界厚さおよび金型鑄造法により作製される円柱状バルク試料の臨界径を測定した。その結果、液体急冷リボン試料の臨界厚さは180 μm までアモルファス相が作製できた。また、円柱状バルク試料は、直径0.5および1.0 mm ϕ のものが作製され、そのバルク状試料の熱分析を行った結果、単ロール法により作製したリボン状試料とほぼ同じT_gとTxを示した。さらに融点(T_m)を測定し、換算ガラス化温度(T_g/T_m)を計算した結果、0.55~0.58の値を示し、経験的に目安とされるT_g/T_mと試料厚さから推測すると、従来のFe、CoおよびNi基アモルファス合金と比較し、形成能が大きくなっている事が明らかになった。

第6章 過冷却液体域をもつFe基ガラス合金の磁氣的性質

本章では、 ΔT_x を示すガラス合金における磁氣的性質の組成依存性および最大の ΔT_x を示したFe₇₃Al₅Ga₂P₁₀B₄C₆合金において磁氣的性質の試料厚さ依存性を調べた。Fe-P-B-(C, Si, Ge)

系において最大の ΔT_x を示す合金の磁気的性質は、

Fe₈₀P₁₀B₄C₆では $B_s = 1.32\text{T}$, $H_c = 6.25\text{A/m}$, $\lambda_s = 36 \times 10^{-6}$, $\mu_e = 9800$ 、

Fe₈₀P₁₂B₄Si₄では $B_s = 1.34\text{T}$, $H_c = 1.10\text{A/m}$, $\lambda_s = 33 \times 10^{-6}$, $\mu_e = 22000$ 、および

Fe₈₀P₁₀B₆Ge₄では $B_s = 1.27\text{T}$, $H_c = 4.78\text{A/m}$, $\lambda_s = 45 \times 10^{-6}$, $\mu_e = 6800$ であった。

Fe-Al-P-B-(C, Si, Ge)系において最大の ΔT_x を示す合金の磁性は、

Fe₇₅Al₅P₁₀B₄C₆では $B_s = 1.17\text{T}$, $H_c = 2.03\text{A/m}$, $\lambda_s = 25 \times 10^{-6}$, $\mu_e = 13000$ 、

Fe₇₆Al₄P₁₂B₄Si₄では $B_s = 1.24\text{T}$, $H_c = 2.60\text{A/m}$, $\lambda_s = 32 \times 10^{-6}$, $\mu_e = 21000$ 、

およびFe₇₅Al₅P₁₀B₆Ge₄では $B_s = 1.10\text{T}$, $H_c = 2.00\text{A/m}$, $\lambda_s = 34 \times 10^{-6}$, $\mu_e = 24000$ であった。

また、Fe-Al-Ga-P-B-(C, Si, Ge)において最大の ΔT_x を示す合金の磁性は、

Fe₇₃Al₅Ga₂P₁₀B₄C₆では $B_s = 1.06\text{T}$, $H_c = 2.31\text{A/m}$, $\lambda_s = 28 \times 10^{-6}$, $\mu_e = 11600$ 、

Fe₇₄Al₄Ga₂P₁₂B₄Si₄では $B_s = 1.14\text{T}$, $H_c = 6.40\text{A/m}$, $\lambda_s = 28 \times 10^{-6}$, $\mu_e = 19000$ 、

およびFe₇₃Al₅Ga₂P₁₀B₆Ge₄では $B_s = 1.09\text{T}$, $H_c = 2.40\text{A/m}$, $\lambda_s = 33 \times 10^{-6}$, $\mu_e = 23500$ であった。

磁気的性質の試料厚さ依存性を調べた結果、アモルファス単相である $t \leq 180 \mu\text{m}$ において厚さにかかわらず B_s および λ_s はほぼ一定値を示すが、 H_c および μ_e は厚さが大きいほど磁気特性が劣化する傾向を示した。これは試料形状および表面粗さの影響のためと思われる。円柱状バルク試料はリボン状試料より飽和磁化が小さい値を示し、構造緩和の進展によりその後の熱処理の効果は認められなかった。

本研究で大きなガラス形成能を示したFe基ガラス合金は元素の多元化により、飽和磁化は従来のFe基アモルファス合金と比較して低い値を示すが、高透磁率と低保磁力を兼ね備えた優れた軟磁気特性を有していることが明らかとなった、以上のことより本研究で作製したFe基ガラス合金は幅広い応用が十分に期待されることが考えられる。

第7章 総括

本章では、本研究で得られた成果について総括した。

審査結果の要旨

従来のFe基アモルファス合金は結晶化温度(T_x)以下で広い過冷却液体域を示さず、 T_x とガラス遷移温度(T_g)の差で表される過冷却液体域(ΔT_x)に関する報告はきわめて少ない。大きな ΔT_x の出現は大きなガラス形成能を意味しており、大きな ΔT_x と良好な磁性をもつFe基ガラス合金の開発は基礎と応用の両面において重要である。本研究は、Fe-P-B-(C, Si, Ge)系ガラス合金の ΔT_x が現れる組成範囲を調べ、さらにAlとGaを添加したFe-Al-P-B-(C, Si, Ge) および Fe-Al-Ga-P-B-(C, Si, Ge) 系ガラス合金の形成能、熱的安定性および磁氣的性質をまとめたものであり、全編7章よりなる。

第1章では、本研究の背景と目的を述べている。

第2章では、本研究に用いた実験方法を述べている。

第3章では、Fe-半金属系およびFe-金属-半金属系合金のガラス形成能と ΔT_x が現われる組成範囲を系統的に調べている。その結果、Fe₈₀(P, B, C)₂₀、Fe₈₀(P, B, Si)₂₀およびFe₈₀(P, B, Ge)₂₀系4元合金において34 K以上の ΔT_x を、またそれらのガラス合金にAlを添加して43 K以上の ΔT_x を示す合金組成を見い出し、さらにAlとGaの複合添加によりFe₇₃Al₅Ga₂P₁₀B₄C₆合金が51 Kの最大の ΔT_x を示し、バルク試料作製の可能性を提示している。

第4章では、広い ΔT_x を示したガラス合金を T_x 以上で熱処理して、結晶化相の同定を行った結果、いずれのガラス合金も α -FeおよびFe₃B、Fe₃P、Fe₂Bなどの化合物が同時に析出する結晶化挙動を示すことを明らかにしている。また1段階の結晶化過程をもち、最大の ΔT_x を示したガラス合金の結晶化挙動を速度論的に解析し、結晶化過程が一定の核生成速度を持ち、界面律速により成長する様式であることを明らかにするなど、ガラス合金の結晶化過程の様式を解析している。

第5章では、最大の ΔT_x を示したFe₇₃Al₅Ga₂P₁₀B₄C₆合金において、単ロール法により作製される液体急冷リボン試料および金型鑄造法により作製される円柱状バルク試料の臨界厚さを測定している。臨界厚さは、液体急冷リボンでは180 μ m、円柱状バルクでは1.0 mmであり、従来のFe、CoおよびNi基アモルファス合金に比べて形成能が大きくなっている事を明らかにしている。

第6章では、 ΔT_x を示すガラス合金の磁氣的性質の組成および試料厚さ依存性を調べている。高いガラス形成能を示すFe基ガラス合金は元素の多元化により、従来のFe基アモルファス合金と比較して低い飽和磁化を示すが、高透磁率と低保磁力を兼ね備えた優れた軟磁気特性を有していることを明らかにしている。

第7章は総括である。

以上要するに本論文は、広い ΔT_x を示すFe基ガラス合金を見い出し、高い形成能と熱的安定性および優れた軟磁性をもつバルク試料の作製の可能性を提示しており、材料加工学の発展に寄与するところ少なくない。

よって本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。